

## МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Al-B С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФТОРИДНЫХ ФЛЮСОВ

*А.А. Катаев<sup>1</sup>, О.Ю. Ткачёва<sup>1,2</sup>, Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

Бор используется в производстве электротехнического алюминия в качестве рафинирующего компонента, образующего нерастворимые бориды с такими примесями, как Ti, V, Cr, Zr. Кроме того, даже небольшие добавки В в Al модифицируют его структуру и технологические свойства. Бор вводится в алюминий в виде лигатуры Al-B с содержанием 2-4 %. Растворимость В в Al очень мала, поэтому лигатурные сплавы Al-B представляют собой композитную смесь, состоящую из раствора Al-B и боридов алюминия различного стехиометрического состава ( $AlB_2$ ,  $AlB_{10}$ ,  $AlB_{12}$ ).

Для получения лигатуры Al-B наибольшее распространение получил метод алюмотермического восстановления  $KBF_4$  под слоем флюса. Флюсы для алюминиевых сплавов обычно представляют собой смеси галогенидных солей щелочных и щелочноземельных металлов. Такие смеси удобны тем, что на их основе можно получать композиции с регулируемой плотностью и температурой плавления. Наиболее часто применяются такие солевые композиции, как  $NaCl-KCl$ ,  $KCl-MgCl_2$ ,  $NaF-AlF_3$ . В качестве покровных флюсов, которые создают химически пассивный защитный слой, предохраняющий алюминиевый расплав от окисления, как правило, применяется эвтектика  $NaCl-KCl$ , которая имеет температуру плавления 665 °С. Плотность расплава флюса должна быть значительно меньше плотности алюминиевых сплавов, чтобы слой жидкого флюса мог располагаться на поверхности алюминия. Рафинирующее действие флюсов состоит в адсорбции и растворении загрязнений или в химическом взаимодействии флюса с примесями. Фториды щелочных металлов способны растворять оксид алюминия и проникать в оксидные пленки. Это приводит к повышению смачиваемости, что способствует отделению оксидных включений от расплава и металлического алюминия от шлака. Фториды щелочных металлов действуют как поверхностно-активные вещества, снижающие поверхностное натяжение между флюсом и металлом, а также между флюсом и оксидами. Хлориды также, как и  $AlF_3$  и  $MgF_2$ , проявляют это свойство в значительно меньшей степени. Флюсы могут содержать такие фториды, как  $Na_3AlF_6$ ,  $CaF_2$ ,  $Na_2SiF_6$ . Их содержание во флюсах может достигать 20 %. Однако фторидные соли щелочных металлов имеют высокую температуру плавления. Это приводит к утолщению пленки жидкого флюса, что

ограничивает его применение. Представляет интерес испытать в качестве основного компонента флюса при алюмотермическом получении сплава Al-B расплавленную соль KF-AlF<sub>3</sub> с криолитовым отношением (КО) 1,3-1,5, которая имеет температуру плавления 617 °С (при КО=1,3), а растворимость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> составляет 4.7-6.9 мас.% в интервале температур 700-800 °С. В работе [1] найдено, что добавка KBF<sub>4</sub> повышает температуру ликвидуса расплавов KF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с КО=1,3-1,5, но, несмотря на это, растворимость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в этих расплавах в присутствии KBF<sub>4</sub> значительно (более, чем в два раза) повышается. Таким образом, была поставлена задача исследовать процесс металлотермического получения сплавов Al-B с использованием фторидных флюсов KF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub>.

Синтез проводили методом плавления алюминия под соевым флюсом с последующим порционным введением KBF<sub>4</sub> в реакционную зону. Влияние скорости перемешивания расплава и длительности синтеза на содержание бора в полученном алюминии при разных способах смешивания компонентов было исследовано в предварительных экспериментах [2]. Выяснено, что наибольшее содержание бора достигается в сплавах Al-B, полученных в результате порционного введения KBF<sub>4</sub> в солевой флюс, скорость перемешивания не должна превышать 700 об/мин, длительность процесса восстановления 30-40 минут при температурах 700-850 °С достаточна для получения максимального насыщения алюминия по бору. Таким образом, были выбраны параметры, которые сохранялись во всех экспериментах: скорость перемешивания расплавленной смеси – 400 об/мин, длительность синтеза – 30 мин.

Количество загружаемых борсодержащих добавок в расчете на элементарный бор, температура проведения эксперимента для каждой серии опытов указаны в табл. 1. Там же приведены результаты химического анализа и расчет степени извлечения бора из его соединений. Для сравнения было проведено алюмотермическое восстановление В из KBF<sub>4</sub> с применением хлоридно-фторидного флюса KCl-NaCl-NaF при температурах 900 и 950 °С.

Соотношение между количеством вводимого в солевой расплав бора и полученным в сплаве Al-B для всех проведенных экспериментов показано на рис. 1. Максимальное количество бора (1,5%) в сплаве Al-B было получено при восстановлении KBF<sub>4</sub> (3% В) алюминием в среде KF-AlF<sub>3</sub> (КО=1.3) при 710 °С. В условиях лабораторных опытов при механическом перемешивании расплава степень извлечения бора не превышала 75%. Наилучшие показатели по извлечению В из KBF<sub>4</sub> были получены при температуре 710 °С во флюсе KF-AlF<sub>3</sub> (КО=1.3). Причем, чем меньше масса добавки, тем выше степень извлечения бора. При добавке 1 мас.% В (в виде KBF<sub>4</sub>) степень извлечения составила около 70% как при

710 °С, так и при 850 °С, и при добавлении 3 мас.% В степень извлечения упала до 50% при 710 °С и до 28% при 850 °С.

Таблица 1

Количество заданного и полученного в сплаве Al-B бора при использовании флюсов различного состава

Состав флюса (мас.%)	№ опыта	T, °С	Задано В в Al, мас.%	Получено В в Al (ICP), мас. %	Степень извлечения В, %
KF-AlF <sub>3</sub> KO=1,3	1	710	0,16	0,12	75
	2		0,48	0,22	45
	3		0,82	0,23	28
	4		1,5	1,07	71
	5		3,0	1,50	50
NaF-KF-AlF <sub>3</sub> KO=1,5	9	850	1,0	0,70	70
	10		1,5	0,77	51
	11		3,0	0,80	27
KCl-NaCl-KF	12	900	2,6	0,58	22,3
	13		4,4	0,69	15,7
	14	950	2,6	0,6	23,1
	15		4,4	0,72	16,4

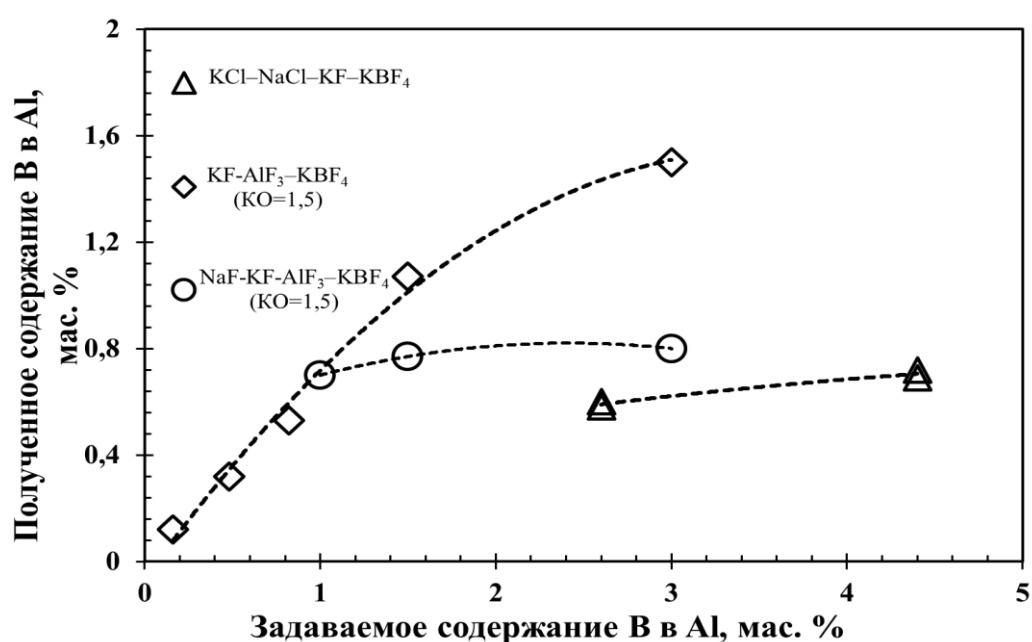


Рис. 1. Соотношение между количеством бора, вводимого в солевой расплав и полученным в сплаве Al-B

Микрофотографии и карта распределения элементов в образце сплава Al-B в опыте 5 (Табл. 1), полученном восстановлением KBF<sub>4</sub> под флюсами KF-AlF<sub>3</sub> (KO=1,3) при 710 °С представлена на рис.2. На фоне равномерного распределения бора, характерного для твёрдого раствора Al-B, наблюдаются более интенсивно окрашенные зоны,

соответствующие интерметаллиду  $AlB_2$ . Следует отметить, что соединение  $AlB_{12}$  обнаружено не было.

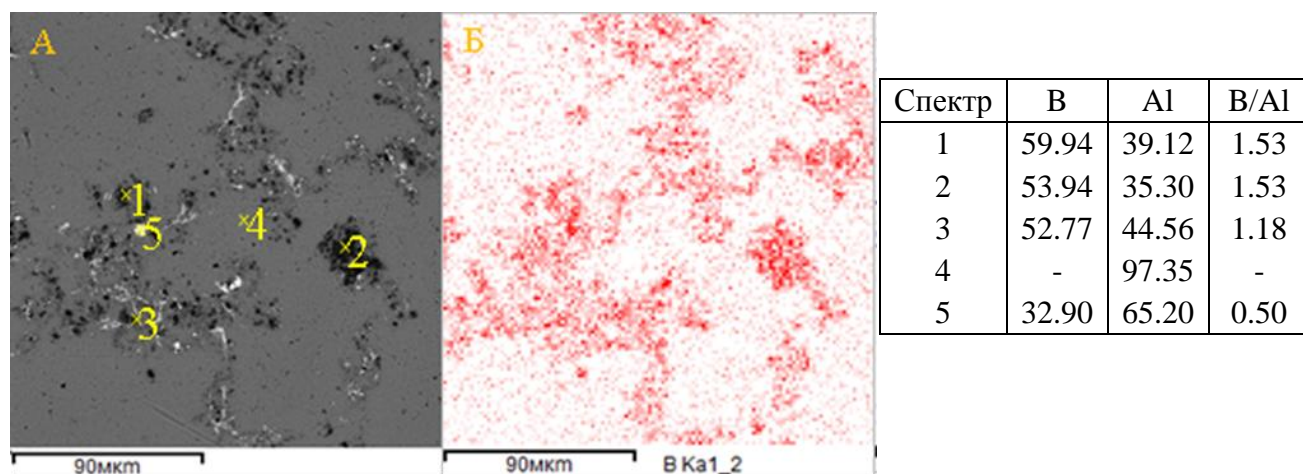


Рис. 2. Микрофотография (А) и карта распределения В (Б) в образце сплава Al-B №5

Таким образом, наилучшие результаты в лабораторных ячейках были получены при алюмотермическом восстановлении  $KBF_4$  во флюсе  $KF-AlF_3$  с  $KO=1,3$  при  $710\text{ }^{\circ}C$ . Следует отметить, что сравнимые результаты были также получены в экспериментах с флюсом  $KF-NaF-AlF_3$  ( $KO=1,5$ ) при  $850\text{ }^{\circ}C$  при введении небольших добавок В. Однако при увеличении концентрации задаваемого бора, степень его извлечения существенно снижается, что может быть объяснено не только активным термическим разложением  $KBF_4$  при более высокой температуре, но и существенным разложением  $NaBF_4$ , термическая устойчивость которого значительно ниже. Поэтому использование солей натрия в качестве компонента флюса не рекомендуется.

#### Литература

1. Tkacheva O., Redkin A., Rudenko A., Dedyukhin A., Zaikov Yu, Kataev A. Physical-Chemical Properties of Potassium Cryolite-Based Melts Containing  $KBF_4$ . ECS Trans. 64(4), 129-133, 2014.
2. Суздальцев А.В., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П., Катаев А.А. Получение сплавов Al-B в расплавленных солях. Труды Кольского научного центра РАН. Вып.5(31), с. 139-143, 2015.

УДК 669.2

### ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНАТА ЕВРОПИЯ $EuTiO_3$ СПОСОБОМ ТВЕРДОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ

*В.В. Черепов<sup>1</sup>, А.Н. Кропачев, О.Н. Будин*